



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 714 654 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.06.1996 Patentblatt 1996/23

(51) Int. Cl.⁶: A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 95111941.1

(22) Anmeldetag: 29.07.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

(30) Priorität: 03.12.1994 DE 4443062

(71) Anmelder: Wella Aktiengesellschaft
D-64274 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Lang, Günther, Dr.
D-64354 Reinheim (DE)
• Uhl, Kirstin
D-64297 Darmstadt (DE)
• Sendelbach, Gerhard, Dr.
D-64297 Darmstadt (DE)
• Maresch, Gerhard
D-64295 Darmstadt (DE)

(54) Mittel und Verfahren zur dauerhaften Haarverformung

(57) Gegenstand der Erfindung sind Dauerwellvorbehandlungsmittel oder Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren auf der Basis einer keratinreduzierenden Verbindung, welche bestimmte diquaternäre Polysiloxane enthalten sowie ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren unter Verwendung dieser Mittel.

EP 0 714 654 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft diquaternäre Polysiloxane enthaltende Dauerwellvorbehandlungsmittel und Dauerformungsmittel sowie ein Verfahren zur dauerhaften Haarverformung unter Verwendung dieser Mittel.

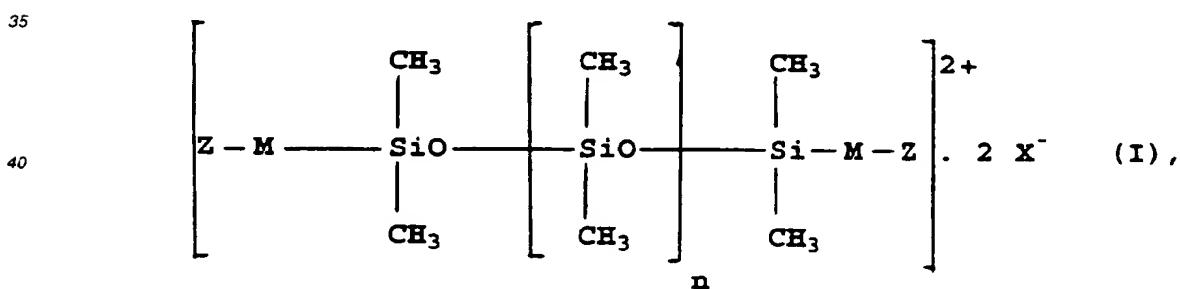
5 Haare sind in ihrer morphologischen Struktur vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen unterschiedlich. Dies beruht unter anderem auf Umwelteinflüssen (beispielsweise der Sonneneinwirkung oder anderen Witterungseinflüssen) sowie chemischen, mechanischen Behandlungen (beispielsweise Kämmen oder Fönen, Dauerwell- oder Färbebehandlungen, Haarwäsche), denen das Haar im Laufe seiner Lebenszeit unterworfen ist. Diese äußeren Einwirkungen sowie alterungsbedingte morphologische Veränderungen der Haare bewirken eine erhöhte statische Aufladung der Haare, eine 10 verschlechterte Kämmbarkeit, einen rauen und unangenehmen Griff, einen verminderten Glanz sowie eine zunehmende Sprödigkeit der Haare und können im Extremfall zu einem Bruch der Haare während oder nach einer Dauerverformungsbehandlung führen.

15 Es wurden bereits mehrere Versuche unternommen diese Probleme zu lösen. So wurde zum Beispiel die Verwendung von im sauren bis neutralen pH-Bereich einsetzbaren Dauerformungsmitteln auf Thioglykolsäureesterbasis empfohlen. Durch die Verwendung von Dauerformungsmitteln auf Thioglykolsäureesterbasis wird zwar eine relativ 20 gleichmäßige und schonende Verformung der Haare vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen erzielt, jedoch sind die physiologischen und insbesondere sensibilisierenden Eigenschaften der Thioglykolsäureester nicht befriedigend, so daß der Einsatz von anderen physiologisch besser verträglichen Reduktionsmitteln anstelle der Thioglykolsäureester wünschenswert ist. Ebenfalls wird in der Literatur empfohlen, Dauerformungsmitteln kationische Polymere und/oder 25 kationische Tenside zuzusetzen, wodurch eine gute Kämmbarkeit der Haare und ein angenehmer Griff der Haare erzielt werden soll. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Verwendung dieser Mittel eine ungleichmäßige Verformung der Haare (starke Verformung im Bereich der Haarspitzen/schwache Verformung im Bereich des Haaransatzes) erhalten wird.

25 Es bestand daher die Aufgabe, ein Dauerformungsverfahren sowie geeignete Mittel zur Durchführung dieses Verfahrens zur Verfügung zu stellen, durch die eine schonende und gleichmäßige Dauerformung der Haare vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen bei gleichzeitig guter physiologischer Verträglichkeit (insbesondere bezüglich des Sensibilisierungsrisikos) ermöglicht wird.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß die vorstehend beschriebene Aufgabe in hervorragender Weise durch die Verwendung von diquaternäre Polysiloxane enthaltenden Dauerformungsmitteln und/oder Dauerwellvorbehandlungsmitteln gelöst wird.

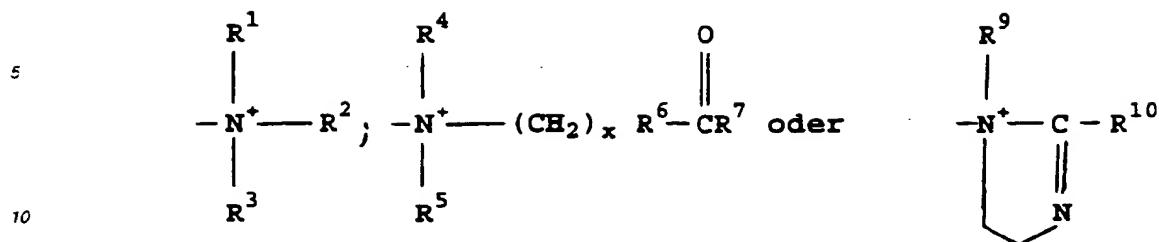
30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren auf der Basis einer keratinreduzierenden Verbindung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein diquaternäres Polysiloxan der allgemeinen Formel (I)



wobei
Z der Rest

50

55



15 ist,

R₁, R₂, R₃ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R₁, R₂, R₃ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

20 R₄, R₅, R₇, R₉, R₁₀ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

R₆ = -O- oder NR⁸-Rest, R⁸ = Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

x = 2 bis 4,

M = ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe

25

30

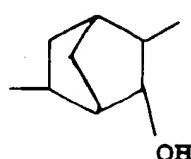
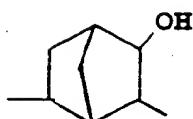
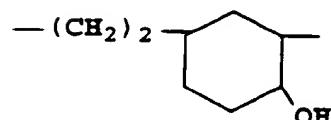
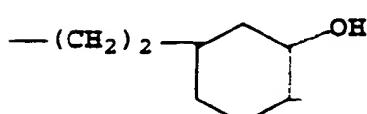
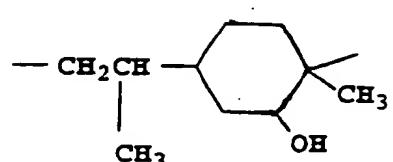
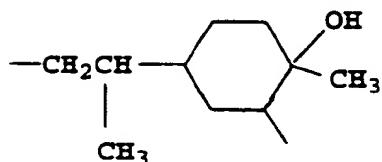
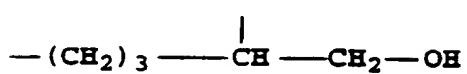
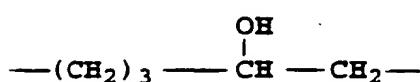
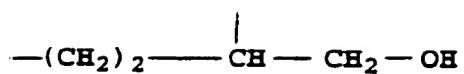
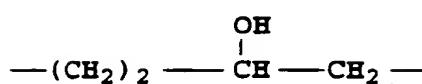
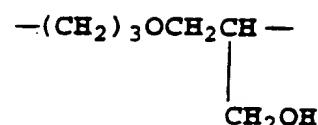
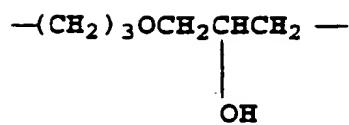
35

40

45

50

55

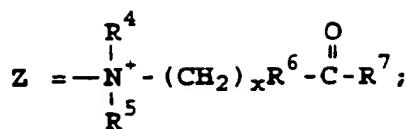


wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist.

50 n = eine Zahl von 0 bis 200.

X⁻ = anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HX herröhrt, enthält.

Unter den diquatären Polysiloxanen der Formel (I) sind die Verbindungen besonders bevorzugt, bei denen gilt:
55 M = -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-



10 R⁴, R⁵ = CH₃;

R⁶ = NH-Rest; R⁷ = Kokosfettsäurerest; x = 3; n = 10 oder 30 und X⁻ = Acetatanion.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Dauerverformungsmittels entspricht den für derartige Mittel jeweils bekannten Zubereitungsarten auf der Basis von keratinreduzierenden Verbindungen.

15 Das diquaternäre Polysiloxan der Formel (I) ist in diesem Dauerverformungsmittel vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 5 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge der gebrauchsfertigen Zubereitung) enthalten, wobei eine Menge von 0,05 bis 5 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist.

Das erfindungsgemäße Dauerverformungsmittel kann in einer Vielzahl von Zubereitungsarten verwendet werden, von denen nachstehend einige bevorzugte Zubereitungsarten näher erläutert werden sollen.

20 Bei dem Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren handelt es sich insbesondere um wässrige, schwach sauer bis alkalisch (pH = 6 bis 10) eingestellte Zubereitungen, welche eine keratinreduzierende Verbindung, beispielsweise Mercaptocarbonsäuren wie Thioglykolsäure und Thiomilchsäure oder deren Salze und 2-Hydroxy-3-mercaptopropionsäure, Cystein oder dessen Salze und Derivate; Cysteamin oder dessen Salze und Derivate sowie Schweflige Säure oder deren Salze, alleine oder in Kombination miteinander, enthalten. Die Einsatzkonzentration der keratinreduzierenden Verbindung beträgt hierbei etwa 2 bis 25 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 18 Gewichtsprozent. Der erforderliche pH-Wert wird überwiegend durch die Zugabe von Ammoniak und organischen Aminen sowie Ammonium- und Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat eingestellt.

Das Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren kann sowohl in Form einer wässrigen Lösung oder Emulsion als auch in verdickter Form auf wässriger Basis, insbesondere als Gel, Creme oder Paste, vorliegen.

25 Selbstverständlich kann das Verformungsmittel alle für derartige Mittel üblichen und bekannten Zusatzstoffe, zum Beispiel Verdickungsmittel, wie beispielsweise Kaolin, Bentonit, Fettsäuren, höhere Fetalkohole, Stärke, Polyacrylsäure und deren Derivate, Cellulosederivate, Alginat, Vaseline oder Paraffindölfett, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen, beispielsweise Fettalkoholsulfate, Fetalkoholethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfate, quaternäre Ammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethyierte Fettsäurester; ferner Trübungsmittel, wie zum Beispiel Polyethylenglykolester; oder Alkohole, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Glycerin, Lösungsmittel; Stabilisatoren; Puffersubstanzen; Parfümöl, Farbstoffe sowie haarkonditionierende und haarpflegende Bestandteile, wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure oder Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent in diesem Mittel enthalten sein können.

30 Weiterhin können diesem Mittel zur Wirkungssteigerung sogenannte Quell- und Penetrationsstoffe, wie zum Beispiel Dipropylenglykolmonomethyläther, 2-Pyrrolidon oder Imidazolidin-2-on, in einer Menge von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent sowie zur Vermeidung einer Überkrausung der Haare Dithioverbindungen, beispielsweise Dithioglykolsäure, Dithiodimilchsäure oder deren Salze, zugesetzt werden.

35 Durch Variation des pH-Wertes kann ein Mittel zur Verfügung gestellt werden, das universell für jede Haarstruktur, gegebenenfalls unter zusätzlicher Wärmeeinwirkung, geeignet ist. Das Mittel bewirkt eine elastische, dauerhafte und gleichmäßige Verformung der Haare vom Haaransatz bis zur Haarspitze ohne allergische oder sensibilisierende Reaktionen hervorzurufen. Insbesondere wird die Verformung im Bereich des Haaransatzes verbessert und eine Überkrausung der Haarspitzen im Vergleich zum Haaransatz vermieden sowie der Glanz und die Kämmbarkeit der Haare verbessert.

40 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren, bei dem man das Haar bevor und/oder nachdem man es in die gewünschte Form bringt, mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, sodann oxidativ nachbehandelt, mit Wasser spült, gegebenenfalls zur Wasserwelle legt und sodann trocknet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Verformungsmittel das vorstehend beschriebene erfindungsgemäße Mittel verwendet wird.

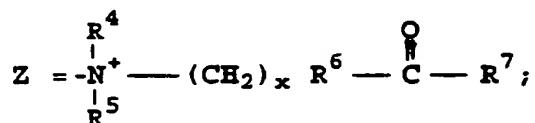
45 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Haar zunächst mit einem Shampoo gewaschen und danach mit Wasser gespült werden. Anschließend wird das handtuchtrockene Haar in einzelne Strähne aufgeteilt und auf Wickler mit einem Durchmesser von 5 bis 30 Millimetern, bevorzugt 5 bis 15 Millimeter, gewickelt. Sodann wird das Haar mit einer für die Haarverformung ausreichenden Menge, vorzugsweise 60 bis 120 Gramm, des beschriebenen erfindungsgemäßen Verformungsmittels behandelt.

Nach einer für die dauerhafte Verformung des Haares ausreichende Einwirkungszeit, welche je nach Haarbeschaffenheit, dem pH-Wert und der Verformungswirksamkeit des Verformungsmittels sowie in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur 5 bis 30 Minuten (10 bis 30 Minuten ohne Wärmeeinwirkung; 5 bis 20 Minuten mit Wärmeeinwirkung) beträgt, wird das Haar mit Wasser gespült und sodann oxidativ nachbehandelt ("fixiert"). Das Nachbehandlungsmittel wird, je nach Haarfülle, vorzugsweise in einer Menge von 80 bis 100 Gramm, verwendet.

Für die oxidative Nachbehandlung kann jedes beliebige, bisher für eine derartige Behandlung verwendete, Nachbehandlungsmittel verwendet werden. Beispiele für in solchen Nachbehandlungsmitteln verwendbare Oxidationsmittel sind Kalium- und Natriumbromat, Natriumperborat, Harnstoffperoxid und Wasserstoffperoxid. Die Konzentration des Oxidationsmittels ist in Abhängigkeit von der Anwendungszeit (in der Regel etwa 5 bis 15 Minuten) und der Anwendungstemperatur unterschiedlich. Normalerweise liegt das Oxidationsmittel in dem gebrauchsfertigen wässrigen Nachbehandlungsmittel in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent vor. Das Mittel für die oxidative Nachbehandlung kann selbstverständlich weitere Stoffe, wie zum Beispiel Netzmittel, Pflegestoffe wie kationaktive Polymere, schwache Säuren, Puffersubstanzen oder Peroxidstabilisatoren, enthalten und in Form einer wässrigen Lösung, einer Emulsion sowie in verdickter Form auf wässriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste, vorliegen.

Anschließend werden die Wickler entfernt. Falls erforderlich, kann das abgewickelte Haar nun nochmals oxidativ nachbehandelt werden. Sodann wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls zur Wasserwelle gelegt und schließlich getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Vorbehandlung der Haare bei der dauerhaften Verformung von Haaren (im folgenden Dauerwellvorbehandlungsmittel genannt), welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein diquatäraes Polysiloxan der vorgenannten allgemeinen Formel (I) enthält, wobei diejenigen diquatären Polysiloxane bevorzugt sind, bei denen gilt:



$$M = -(CH_2)_2-O-CH=CH(OH)-CH_2-$$

$$B^4, B^5 = \text{CH}_3$$

$B^6 = -\text{NH-Best}$; $B^7 = \text{Kokosfettsäurerest}$:

$x = 3$; $n = 10$ oder 30 und $X^- = \text{Acetat anion}$

Das erfindungsgemäße Dauerwellvorbehandlungsmittel ist frei von Reduktionsmitteln und kann sowohl in Form einer wässrigen Lösung oder Emulsion als auch in verdickter Form auf wässriger Basis, insbesondere als Gel oder Creme, vorliegen.

Selbstverständlich kann das Dauerwellvorbehandlungsmittel alle für derartige Mittel üblichen Zusatzstoffe, wie zum Beispiel Verdickungsmittel, wie beispielsweise Fettsäuren, höhere Fettalkohole, Polyacrylsäure und deren Derivate, Cellulosedervative, Alginate, Vaseline oder Paraffinöle, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der amphoteren, kationischen oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen, beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze wie Cetyltrimethylammoniumchlorid, Cetylbenzyldimethylammoniumchlorid, Decyldimethyloctylammoniumchlorid, Cetylpyridiniumchlorid, Oxyethylalkylammoniumphosphat, Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat oder Rizinolfettsäureamidopropyltrimethylammoniummethosulfat, Alkylbetaine, amphotere Imidazolderivate oder oxethyierte Alkylphenole; ferner Trübungsmittel, wie zum Beispiel Polyethylenglykolester; oder Alkohole, wie beispielsweise Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Glycerin; Lösungsvermittler; Silikonöle; Parfümöl; Naturstoffe; Antioxidantien; Trübungsmittel; Komplexbildner; Puffersubstanzen; Farbstoffe sowie haarkonditionierende oder haarpflegende Bestandteile, wie zum Beispiel Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure oder Betain, enthalten. Die erwähnten Bestandteile werden in den für Dauerwellvorbehandlungsmittel üblichen Mengen verwendet, beispielsweise die Parfümöl in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, die Farbstoffe in einer Menge von 0,05 bis 2 Gewichtsprozent, die Verdickungsmittel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent und die Netzmittel und Emulgatoren in einer Menge von maximal 2 Gewichtsprozent, wobei eine Gesamtmenge der Tenside von 0,02 bis 0,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Das erfundungsgemäße Dauerwellvorbehandlungsmittel ist vorzugsweise frei von anionischen Emulgatoren und Netzmitteln.

55 Durch die Behandlung der Haare mit diesem Dauerwellvorbehandlungsmittel vor der Durchführung einer dauerhaften Haarverformung wird eine Verbesserung des Strukturausgleiches zwischen Haaransatz und Haarspitzen bewirkt und hierdurch eine einheitliche und gleichmäßige Verformung der Haare ermöglicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren, bei dem man das Haar vor dem Wickeln auf Wickler mit einem Dauerwellenbehandlungsmittel behandelt, das Haar

auf Wickler wickelt, sodann mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, anschließend oxidativ nachbehandelt, mit Wasser spült, gegebenenfalls zur Wasserwelle legt und sodann trocknet, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Dauerwellvorbehandlungsmittel das erfindungsgemäße, diquaternäre Polysiloxane der Formel (I) enthaltende Dauerwellvorbehandlungsmittel verwendet wird.

5 In einer weiteren Ausführungform dieses Verfahrens wird neben dem erfindungsgemäßen Dauerwellvorbehandlungsmittel als Verformungsmittel das vorstehend beschriebene, diquaternäre Polysiloxane der Formel (I) enthaltende, Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren verwendet.

10 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Haar vor dem Wickeln auf Wickler mit dem erfindungsgemäßen Dauerwellvorbehandlungsmittel durchfeuchtet, gegebenenfalls mit einem Handtuch frottiert, in einzelne Strähnen aufgeteilt und sodann auf Wickler mit einem Durchmesser von 5 bis 30 Millimetern, vorzugsweise 5 bis 15 Millimetern, gewickelt. Gegebenenfalls kann das Haar vor der Behandlung mit dem Dauerwellvorbehandlungsmittel mit einem Shampoo in üblicher Weise gewaschen werden und anschließend mit einem Handtuch frottiert werden.

15 Auf das gewickelte Haar wird sodann eine für die Haarverformung ausreichende Menge, vorzugsweise 60 bis 120 Gramm, eines Verformungsmittels aufgetragen.

20 Nach einer für die dauerhafte Verformung des Haars ausreichenden Einwirkungszeit, welche je nach Haarbeschaffenheit, dem pH-Wert und der Verformungswirksamkeit des Verformungsmittels sowie in Abhängigkeit von der Anwendungstemperatur 5 bis 30 Minuten (10 bis 30 Minuten ohne Wärmeeinwirkung; 5 bis 20 Minuten mit Wärmeeinwirkung) beträgt, wird das Haar mit Wasser gespült und sodann oxidativ nachbehandelt ("fixiert"). Das Nachbehandlungsmittel wird, je nach Haarfülle, vorzugsweise in einer Menge von 80 bis 100 Gramm, verwendet.

25 20 Für die oxidative Nachbehandlung kann jedes beliebige, bisher für eine derartige Behandlung verwendete, Nachbehandlungsmittel verwendet werden. Beispiele für in solchen Nachbehandlungsmitteln verwendbare Oxidationsmittel sind Kalium- und Natriumbromat, Natriumperborat, Harnstoffperoxid und Wasserstoffperoxid. Die Konzentration des Oxidationsmittels ist in Abhängigkeit von der Anwendungszeit (in der Regel etwa 5 bis 15 Minuten) und der Anwendungstemperatur unterschiedlich. Normalerweise liegt das Oxidationsmittel in dem gebrauchsfertigen wäßrigen Nachbehandlungsmittel in einer Konzentration von 0,5 bis 10 Gewichtsprozent vor. Das Mittel für die oxidative Nachbehandlung kann selbstverständlich weitere Stoffe, wie zum Beispiel Netzmittel, Pflegestoffe wie kationaktive Polymere, schwache Säuren, Puffersubstanzen oder Peroxidstabilisatoren, enthalten und in Form einer wäßrigen Lösung, einer Emulsion sowie in verdickter Form auf wäßriger Basis, insbesondere als Creme, Gel oder Paste, vorliegen.

30 Anschließend werden die Wickler entfernt. Falls erforderlich, kann das abgewickelte Haar nun nochmals oxidativ nachbehandelt werden. Sodann wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls zur Wasserwelle gelegt und schließlich getrocknet.

35 Durch das vorstehend beschriebene Verfahren wird eine schonende und gleichmäßige Verformung der Haare vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen erzielt.

40 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne diese auf die Beispiele beschränken zu wollen.

Beispiele

Beispiel 1: Zweikomponenten-Dauerwellvorbehandlungsmittel

Komponente 1

96,398 g	Isoparaffin
2,400 g	Isopropanol
45 1,200 g	Parfümöl
0,002 g	Farbstoff
	<u>100,000 g</u>

Komponente 2

50 0,250 g	Cetyltrimethylammoniumchlorid
0,250 g	Cocobetaine
1,000 g	diquaternäres Polysiloxan der Formel (I) (Handelsname: ABIL® QUAT 3270 der Firma Th. Gold schmidt AG, Essen/BRD)
55 0,004 g	Farbstoff
98,496 g	Wasser
	<u>100,000 g</u>

Die Komponenten 1 und 2 werden unmittelbar vor der Anwendung in einem Gewichtsverhältnis von 3 : 4 miteinander vermischt. Das so erhaltene gebrauchsfertige Dauerwellvorbehandlungsmittel wird im Anschluß an eine Haarwäsche auf handtuchtrockenes, normales, ungeschädigtes Haar aufgetragen. Das Haar wird sodann mit einem Handtuch frottiert, in Strähnen aufgeteilt und auf Wickler mit einem Durchmesser von 6 Millimetern gewickelt. Anschließend wird ein 5 übliches, keine Pflegestoffe enthaltendes Verformungsmittel (12,25 Gewichtsprozent Ammoniumthioglykolat; pH = 8,1) auf die gewickelten Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 18 Minuten werden die Haare mit Wasser ausgespült und mit einer 3-prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung oxidativ nachbehandelt ("fixiert"), erneut mit Wasser ausgespült, zur Frisur gelegt und getrocknet.

10 Das Ergebnis der Verformungsbehandlung ist eine gleichmäßige Verformung der Haare vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen.

Beispiel 2: Dauerverformungsmittel für normales Haar

11,9 g	Ammoniumthioglykolat
15 5,0 g	Ammoniumhydrogencarbonat
1,0 g	mit 4 Mol Ethylenoxid oxethylierter Laurylalkohol
0,5 g	Ammoniak (25-%ige wäßrige Lösung)
0,5 g	Cocoamidopropylbetaín
0,5 g	Parfümöl
20 2,0 g	diquaternäres Polysiloxan gemäß Formel (I) (Handelsname: ABIL®-QUAT 3270 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen/BRD)
0,1 g	Vinylpyrrolidon/Styrol-Mischpolymerisat (Handelsname: ANTARA® 430 der GAF Corp., New York/USA)
78,5 g	Wasser
<u>100,0 g</u>	

25 Der pH-Wert dieses Dauerverformungsmittels beträgt 8,3.

30 Normales, nicht vorgeschädigtes Haar wird gewaschen, mit einem Handtuch frottiert und sodann auf Wickler mit einem Durchmesser von 6 Millimetern gewickelt. Anschließend wird das Haar mit dem vorstehend beschriebenen Dauerverformungsmittel gleichmäßig durchfeuchtet und nach einer Einwirkungszeit von 18 Minuten bei Raumtemperatur gründlich mit Wasser ausgespült. Sodann wird das Haar mit 80 Gramm einer 3-prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung oxidativ nachbehandelt, erneut mit Wasser ausgespült, zur Wasserwelle gelegt und getrocknet. Das so behandelte Haar besitzt eine sehr gleichmäßige und lebhafte Krause.

Beispiel 3: Dauerverformungsmittel für normales und schwer verformbares Haar

35 14,2 g	Ammoniumthioglykolat
5,5 g	Ammoniumhydrogencarbonat
3,0 g	1,2-Propandiol
1,2 g	mit 40 Mol Ethylenoxid oxethyliertes Rizinusöl
40 1,0 g	Ammoniak (25-%ige wäßrige Lösung)
0,8 g	Parfümöl
0,5 g	Poly(dimethyldiallylammmoniumchlorid)
0,3 g	Vinylpyrrolidon/Styrol-Mischpolymerisat (Handelsname: ANTARA® 430 der GAF Corp., New York/USA)
1,0 g	diquaternäres Polysiloxan der Formel (I) (Handelsname: ABIL®-QUAT 3270 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen/BRD)
45 72,5 g	Wasser
<u>100,0 g</u>	

Der pH-Wert dieses Mittels beträgt 8,5.

50 Die Anwendung des Dauerverformungsmittels erfolgt in der in Beispiel 2 beschriebenen Weise, wobei die Einwirkungszeit des Dauerverformungsmittels jedoch 20 Minuten beträgt.

Es wird eine natürlich wirkende, gleichmäßige Verformung der Haare vom Haaransatz bis zu den Haarspitzen erhalten.

Beispiel 4: Dauerverformungsmittel für gefärbtes Haar

55 9,1 g	Ammoniumthioglykolat
2,5 g	Ammoniumhydrogencarbonat
1,0 g	mit 40 Mol Ethylenoxid oxethyliertes Rizinusöl
1,0 g	Poly(dimethyldiallylammmoniumchlorid)

1.0 g	Cocobetaine
0.6 g	Parfümöl
0.4 g	Ammoniak (25-%ige wäßrige Lösung)
3.0 g	diquaternäres Polysiloxan der Formel (I) (Handelsname: ABIL®-QUAT 3270 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen/BRD)
81,4 g	Wasser
100,0 g	

Der pH-Wert dieses Mittels beträgt 8,0.

10 Durch Färbebehandlungen vorgeschädigtes Haar wird mit einem milden Shampoo gewaschen, mit einem Handtuch getrocknet und auf Wickler mit einem Durchmesser von 8 Millimetern gewickelt. Anschließend wird das vorstehend beschriebene Dauerverformungsmittel gleichmäßig auf dem gewickelten Haar verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 15 Minuten bei Raumtemperatur wird das gewickelte Haar mit Wasser ausgespült und mit einem Handtuch leicht ange trocknet. Sodann wird das gewickelte Haar mit einer 2,5-prozentigen wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung oxidativ nach behandelt. Nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten werden die Wickler entfernt, die Haare mit Wasser ausgespült, sodann mit einem Handtuch frottiert, zur Frisur gelegt und getrocknet. Als Ergebnis wird eine gleichmäßige, elastische und dauerhafte Verformung der Haare erhalten.

Beispiel 5: Dauerverformungsmittel für gefärbtes Haar

20	12,0 g	Cysteinhydrochlorid
	4,2 g	Ammoniumthioglykolat
	6,0 g	Ammoniak (25-%ige wäßrige Lösung)
	3,0 g	1,2-Propandiol
25	3,0 g	1,2-Butandiol
	3,0 g	Copolymer aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethilmethacrylat, mit Diethylsulfat quaternisiert (20-%ige wäßrige Lösung; Handelsname: GAFQUAT® 755 der GAF Corp., New York/USA)
	2,0 g	Ammoniumhydrogencarbonat
	0,8 g	Cocoamidopropylbetain
30	2,0 g	diquaternäres Polysiloxan der Formel (I) (Handelsname: ABIL®-QUAT 3270 der Firma Th. Goldschmidt AG, Essen/BRD)
	0,1 g	Vinylpyrrolidon/Styrol-Mischpolymerisat (Handelsname: ANTARA® 430 der GAF Corp., New York/USA)
	63,9 g	Wasser
	100,0 g	

35 Der pH-Wert dieses Dauerverformungsmittels beträgt 8,2.

Das Haar wird in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise behandelt, wobei die Einwirkungszeit des Dauerverformungsmittels 15 Minuten beträgt.

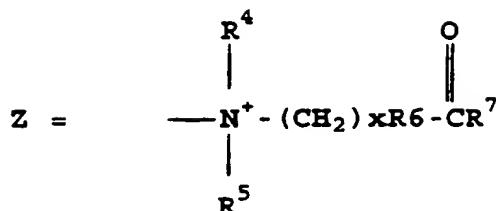
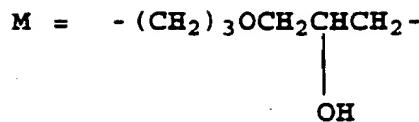
Das so behandelte Haar verfügt über eine gleichmäßige Krause, deren Locken eine gute Elastizität und Sprungkraft aufweisen.

Als diquaternäres Polysiloxan (Handelsname: ABIL®-QUAT 3270) wurde in den Beispielen 1 bis 5 eine Verbindung der Formel (I) verwendet, bei der gilt:

45

50

55



20 R₄, R₅ = CH₃
x = 3
R₆ = NH-Rest
R₇ = Kokosfettsäurerest
n = 10
25 X⁻ = Acetat anion

Beispiel 6: Vergleichsversuche

30 Für die Vergleichsversuche wurden Zähhaarsträhnen, bestehend aus jeweils 100 Haaren gleicher Qualität, auf spiralförmige Wickler aufgewickelt und mit dem erfindungsgemäßen Mittel in üblicher Weise behandelt. Nach einer Einwirkungszeit des Dauerverformungsmittels von 10 Minuten bei 45 Grad Celsius wurden die Haare mit Wasser gespült und sodann oxidativ nachbehandelt. Nach dem Trocknen wurden die Haarsträhnen von den Wicklern genommen und in ein 40 Grad Celsius warmes Wasserbad gehängt.

35 Anschließend wurde die Gesamtlänge der Haarsträhne sowie die Länge der einzelnen Lockenwindungen in bestimmten Zeitabständen (nach 0, 10, 60, 120, 240, 360 Minuten) gemessen. Aus der Gesamtlänge der Haarsträhne wurde die Wellstabilität ("Curl Retention") nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Wellstabilität [%]} = \frac{(l_0 - l_1)}{(l_0 - l_1)} \cdot 100$$

40 mit

45 l₀ = Länge der gestreckten Haarsträhne
l₁ = Länge der ausgehängten Haarsträhne nach t = 0, 10, 60, 120, 240 oder 360 Minuten
l₁ = Länge der verformten, aufgewickelten Haarsträhne

Die Wellstabilität ist ein Maß für die Wirksamkeit eines Dauerverformungsmittels und die Haltbarkeit einer Dauerwelle. Die Länge einer Lockenwindung wird im folgenden als Krausenstärke [mm/Locke] bezeichnet. Sie stellt ein gutes Maß für die Charakterisierung des Lockenbildes dar, da sie den optischen Eindruck eines Lockenbildes sehr gut wiedergibt. Ein kleiner Wert für die Krausenstärke bedeutet hierbei ein kleinlockiges Wellbild.

50 Die Wellstabilität und die Krausenstärke der mit einem mildalkalischen Dauerverformungsmittel der folgenden Zusammensetzung

11,9 g Ammoniumthioglykolat
5,0 g Ammoniumhydrogencarbonat
55 5,0 g Polymer (a) bis (g)
1,0 g mit 4 Mol Ethylenoxid oxethylierter Laurylalkohol
0,5 g Ammoniak (25-%ige wäßrige Lösung)
0,5 g Cocoamidopropylbetaïn
0,5 g Parfümöl

75,6 g Wasser
 100,0 g

behandelten Haare wurde jeweils für den Haaransatz und die Haarspitzen gemessen.

5 Der pH-Wert des verwendeten Dauerverformungsmittels beträgt 8,3.
 Als Polymere wurden hierbei die folgenden Verbindungen eingesetzt:

- (a) Polyquaternium-6 (Poly(diallyldimethylammoniumchlorid))
- 10 (b) Polyquaternium-16 (Copolymer aus Vinylimidazoliummethochlorid und Vinylpyrrolidon)
- (c) CROQUAT® WKP der Firma Croda/BRD (quaternisiertes Eiweißhydrolysat)
- 15 (d) Dow Corning® 929-Cationic Emulsion der Dow Corning Europe/Belgien (kationische Emulsion aus Amodimethicone, Tallowtrimonium Chloride und Nonoxytol-10)
- (e) Pecosil SMQ-40 der Phoenix Chemical Inc./USA (Dimethicone Copolyol Phospho Myristyl Ammonium Chloride)
- 20 (f) Pecosil SWP Q 40 der Phoenix Chemical Inc. USA (quaternäres Eiweißhydrolysat/Dimethicone Copolyol Phosphat)
- (g) Abii®-Quat 3270 (diquaternäres Polysiloxan gemäß Formel (I)).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messung der Wellstabilitäten nach einer Aushängezeit von t = 360 Minuten für die mit dem vorstehend beschriebenen Dauerverformungsmittel behandelten Haarsträhnen zusammengefaßt.

Tabelle 1

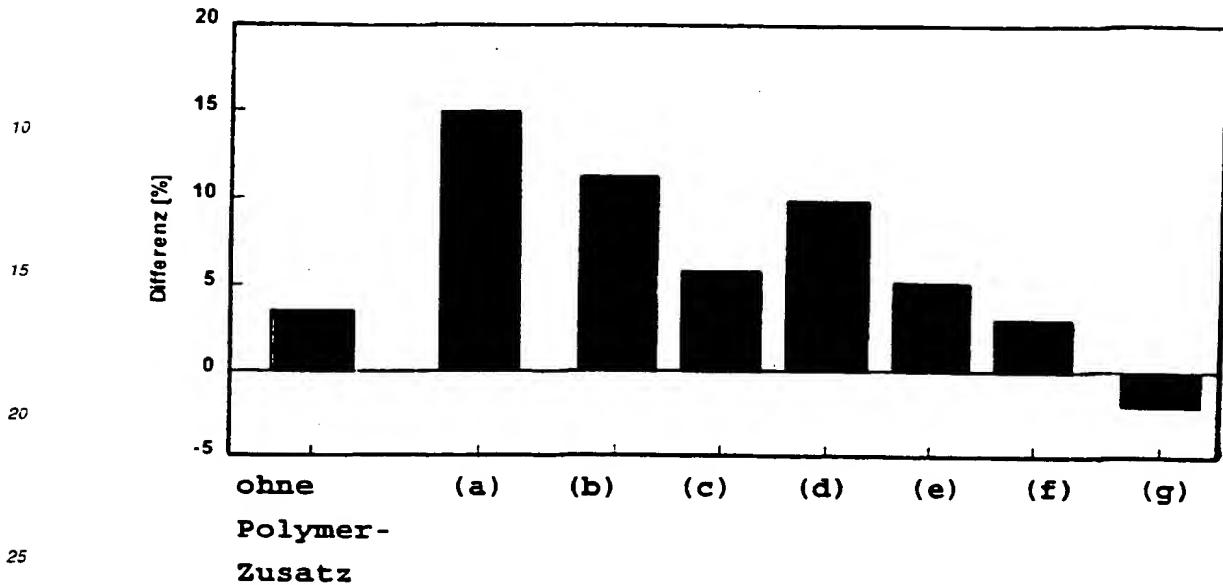
Wellstabilitäten in Abhängigkeit des verwendeten Polymers				
	Polymer	Wellstabilität im Bereich des Haaransatzes [%]	Wellstabilität im Bereich der Haarspitzen [%]	Differenz der Wellstabilität im Bereich der Haarspitzen und des Haaransatzes [%]
30	ohne Polymer-zusatz	39,8	43,4	3,6
35	(a)	36,9	51,8	14,9
	(b)	38,1	49,2	11,1
40	(c)	41,1	46,9	5,8
	(d)	37,2	46,9	9,7
	(e)	38,7	43,8	5,1
45	(f)	44,1	47,1	3,0
	(g)	47,0	45,0	-2,0

Aus Tabelle 1 ist klar ersichtlich, daß bei Verwendung des erfindungsgemäßen Dauerverformungsmittel (g) der Unterschied zwischen den Wellstabilitäten im Bereich des Haaransatzes und der Haarspitzen am geringsten ist und keine "Überkrasung" der Haarspitzen stattfindet, sondern die Verformung der Haare im Bereich des Haaransatzes sogar geringfügig stärker ist als im Bereich der Haarspitzen.

Dieses Ergebnis wird durch die nachfolgende Abbildung 1 nochmals verdeutlicht.

Abbildung 1: Differenz der Wellstabilitäten im Bereich der Haarspitzen und des Haaransatzes

5



25

Im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Mittel (g) zeigen die übrigen Dauerverformungsmittel je nach verwendetem Polymer eine mehr und weniger große Differenz der Wellstabilitäten im Bereich der Haarspitzen und des Haaransatzes, wobei diese Problematik insbesondere bei Verwendung von Polyquaternium-6 (a) zu beobachten ist. Infolge dieser Unterschiede der Wellstabilitäten im Bereich der Haarspitzen und des Haaransatzes wird bei den nicht-erfindungsgemäßen Mitteln ein unruhiges und ungleichmäßiges Verformungsergebnis erhalten, welches teilweise sogar deutlich schlechter ist als bei Verwendung eines Polymer-freien Dauerverformungsmittels.

Eine weitere, exakte Möglichkeit der Bewertung des Verformungsergebnisses im Bereich des Haaransatzes und der Haarspitzen ist neben der Wellstabilität die Krausenstärke. Die nachfolgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die ermittelten Differenzen bezüglich der Krausenstärke für den Haaransatz und für die Haarspitzen.

40

Tabelle 2

45

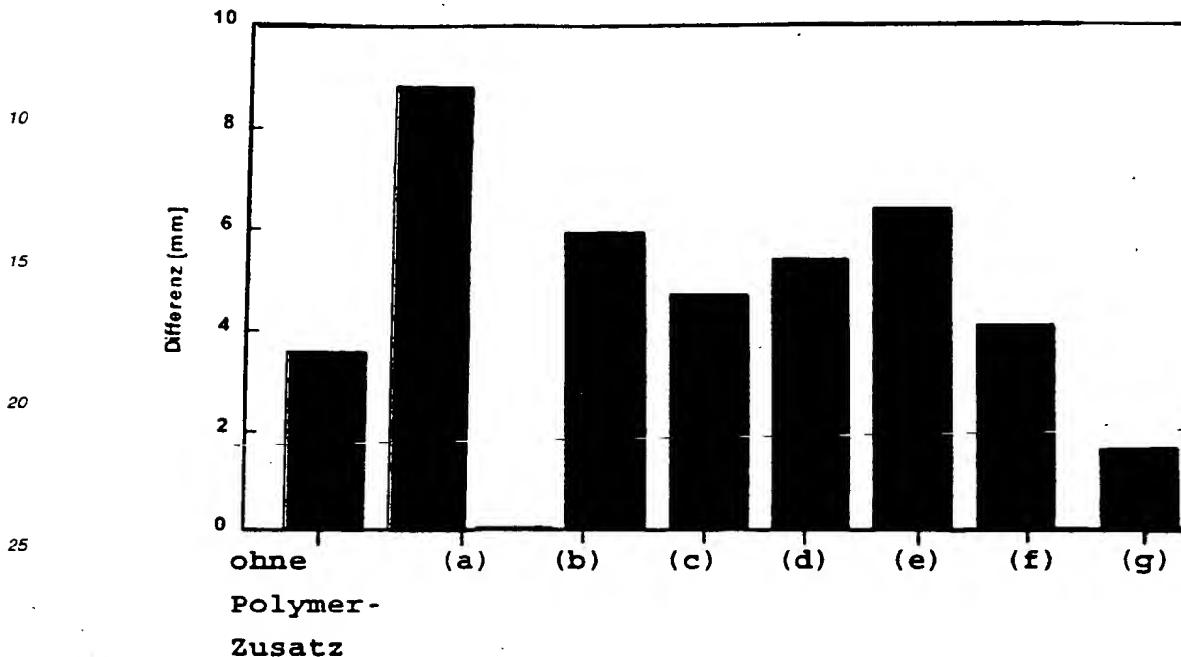
Differenz der Krausenstärken im Bereich des Haaransatzes und der Haarspitzen	
Polymer	Differenz der Krausenstärke [mm]
ohne Polymerzusatz	3,58
(a)	8,83
(b)	5,95
(c)	4,69
(d)	5,40
(e)	6,43
(f)	4,12
(g)	1,60

50

Der Sachverhalt soll durch die nachfolgende Abbildung 2 verdeutlicht werden.

Abbildung 2: Differenz der Krausenstärke im Bereich des Haaransatzes und der Haarspitzen

5



30

Aus Tabelle 2 und Abbildung 2 ist klar ersichtlich, daß bei den nicht-erfindungsgemäßen Verformungsmitteln die Krausenstärke im Bereich der Haarspitzen deutlich kleiner ist als im Bereich des Haaransatzes. Dies bedeutet, daß das Lockenbild vom Haaransatz zu den Haarspitzen immer kleinlockiger wird. Ein derartiges Lockenbild wirkt sehr unruhig und erzeugt insbesondere durch die Kleinlockigkeit der Haarspitzen den Eindruck einer Überkrausung der Haare.

35

Im Gegensatz hierzu ist die Krausenstärke bei Verwendung des erfindungsgemäßen Verformungsmittels (g) im Bereich des Haaransatzes und der Haarspitzen nahezu identisch, wodurch ein gleichmäßiges Lockenbild erhalten wird, das auch ein gutes Wellergebnis im Bereich des Haaransatzes aufweist.

40

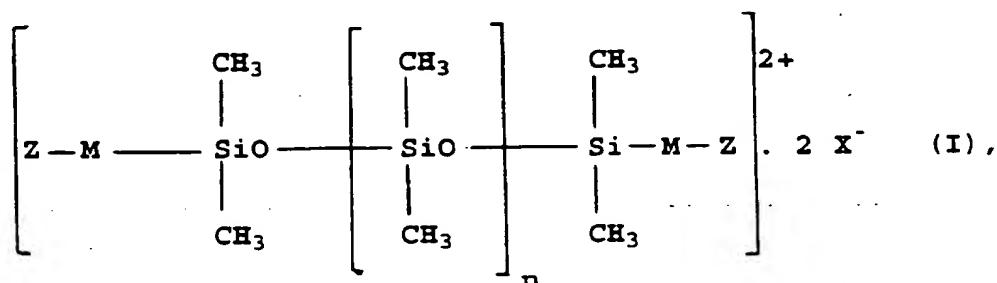
Patentansprüche

1. Mittel zur dauerhaften Verformung von Haaren auf der Basis einer keratinreduzierenden Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es ein diquaternäres Polysiloxan der allgemeinen Formel (I)

45

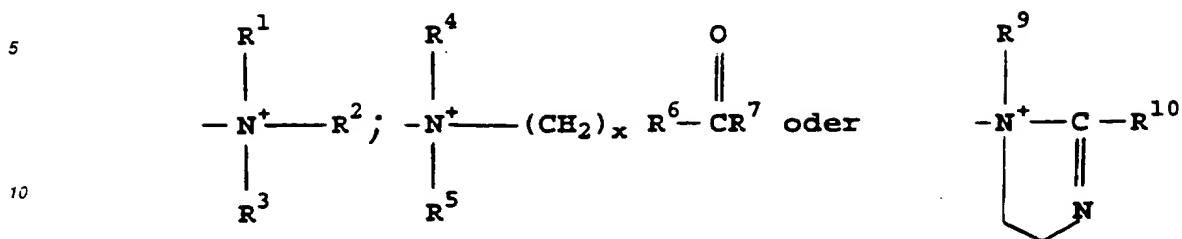
50

55



wobei

Z der Rest



ist,

15 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste } \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 \text{ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,}$

20 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^7, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,}$

$\text{R}^6 = -\text{O}- \text{ oder } \text{NR}^8\text{-Rest, } \text{R}^8 = \text{Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,}$

$x = 2 \text{ bis } 4.$

$\text{M} = \text{ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe}$

25

30

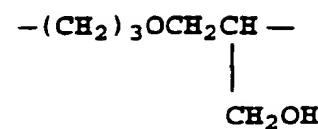
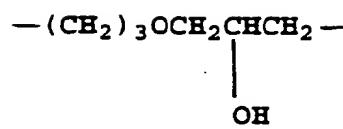
35

40

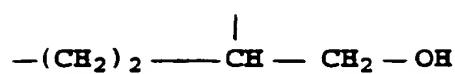
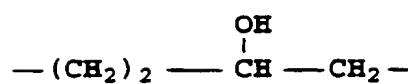
45

50

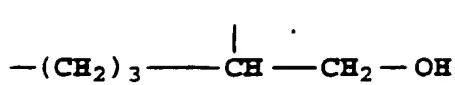
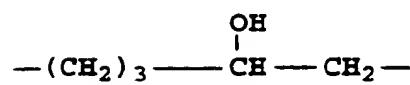
55



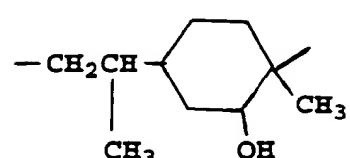
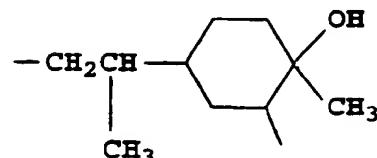
10



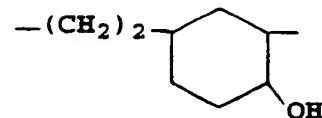
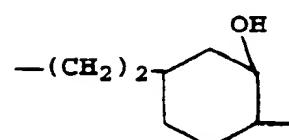
15



20

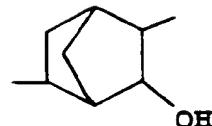
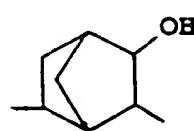


30



40

45



50

wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,

n = eine Zahl von 0 bis 200,

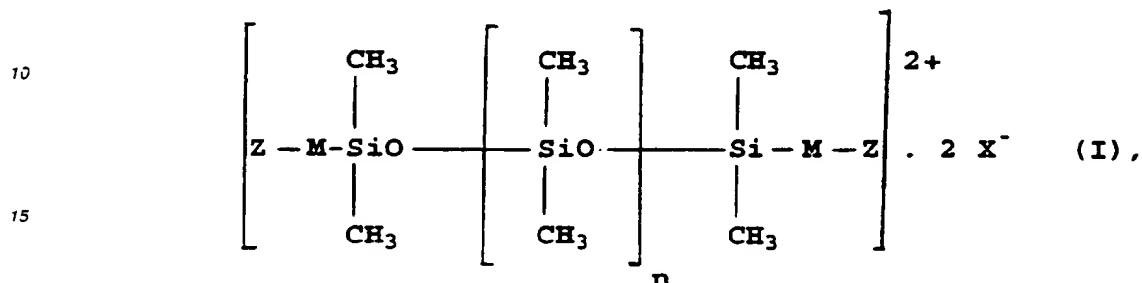
X⁻ = anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HX herröhrt, enthält.

55

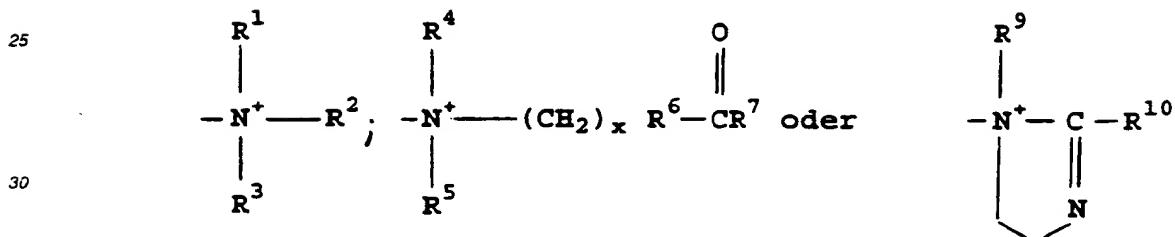
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die keratinreduzierende Verbindung ausgewählt ist aus Thioglykolsäure oder deren Salzen, Thiomilchsäure oder deren Salzen, 2-Hydroxy-3-mercaptopropionsäure oder

deren Salzen, Cystein oder dessen Salzen und Derivaten; Cysteamin oder dessen Salzen und Derivaten, und Schweflige Säure oder deren Salzen.

5 3. Mittel zur Vorbehandlung der Haare bei der dauerhaften Verformung von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß es ein diquaternäres Polysiloxan der allgemeinen Formel (I)



20 wobei
Z der Rest

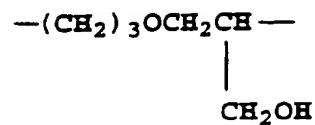
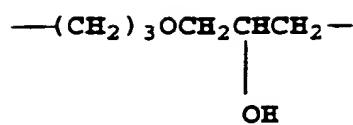


35 ist,
R¹, R², R³ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R¹, R², R³ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,
R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,
40 R⁶ = -O- oder NR⁸-Rest, R⁸ = Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,
x = 2 bis 4.
M = ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe

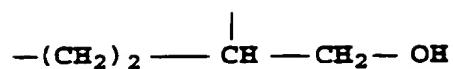
45

50

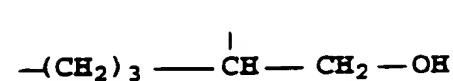
55



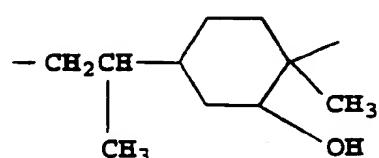
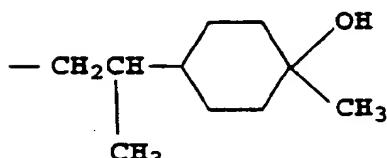
10



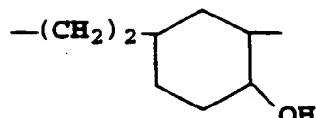
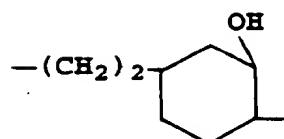
15



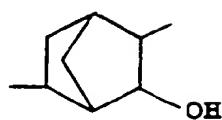
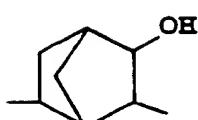
20



30



40



45

wobei das N-Atom des Restes Z mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist.

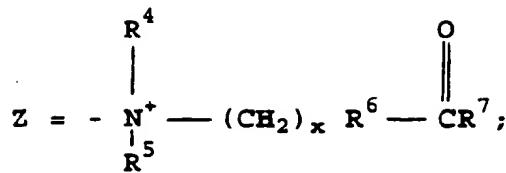
n = eine Zahl von 0 bis 200.

X⁻ = anorganisches oder organisches Anion, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HX herröhrt, enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das diquaternäre Polysiloxan ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (I) mit

M = -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-;

55



R⁴, R⁵ = CH₃;
 R⁶ = - NH-Rest; R⁷ = Kokosfettsäurerest; x = 3;
 n = 10 oder 30 und X⁻ = Acetat anion.

15 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das diquaternäre Polysiloxan der Formel (I) in einer Menge von 0,02 bis 5 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren, bei dem man das Haar bevor und/oder nachdem man es in die gewünschte Form bringt mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, gegebenenfalls zur Wasserwelle legt und sodann trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verformungsmittel ein Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2 verwendet.

20 7. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren, bei dem man das Haar vor dem Wickeln auf Wickler mit einem Dauerwellvorbehandlungsmittel behandelt, das Haar auf Wickler wickelt, sodann mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, anschließend oxidativ nachbehandelt, mit Wasser spült, gegebenenfalls zur Wasserwelle legt und sodann trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß als Dauerwellvorbehandlungsmittel ein Mittel gemäß Anspruch 3 verwendet wird.

25 8. Verfahren zur dauerhaften Verformung von Haaren, bei dem man das Haar vor dem Wickeln auf Wickler mit einem Dauerwellvorbehandlungsmittel behandelt, das Haar auf Wickler wickelt, sodann mit einem Verformungsmittel behandelt, mit Wasser spült, anschließend oxidativ nachbehandelt, mit Wasser spült, gegebenenfalls zur Wasserwelle legt und sodann trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß als Dauerwellvorbehandlungsmittel ein Mittel gemäß Anspruch 3 und als Verformungsmittel ein Mittel gemäß Anspruch 1 oder 2 verwendet wird.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI)		
Y	SEIFEN ÖLE FETTE WACHSE, Bd. 115, Nr. 17, 31. Oktober 1989 AUGSBURG (DE), Seiten 607-612, XP 000084376 SACKLOWSKI, H. 'Organomodifizierte Polydimethylsiloxane in der Haarpflege' * das ganze Dokument * ---	1-8	A61K7/06		
Y	GB-A-2 197 352 (ZOTOS INTERNATIONAL INC.) * Seite 1, Zeile 27 - Zeile 40 * * Seite 4, Zeile 37 - Zeile 55; Ansprüche 1-7, 16 * ---	1,2,4-6, 8			
Y	WO-A-94 21224 (L'OREAL) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 31 * * Seite 6, Zeile 9 - Zeile 11 * * Seite 7, Zeile 26 - Zeile 32; Ansprüche 1,3,11 * ---	3,7			
A	DE-C-37 19 086 (TH. GOLDACHMIDT AG) * das ganze Dokument * ---	1-8	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CI)		
A	EP-A-0 530 974 (UNILEVER NV) *Beispiele* * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 47; Anspruch 1 * ---	1-8	A61K		
A	WO-A-94 08556 (ALBERTO-CULVER COMPANY) * S.3 letzter Absatz-S.4 Absatz 1* * S.5 letzter Absatz-S.7* *Beispiele* -----	1-8			
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchemart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	2. Februar 1996	De Jong, E			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : achtungswürdige Offenbarung P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

THIS PAGE BLANK (USPTO)